

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11329495
PUBLICATION DATE : 30-11-99

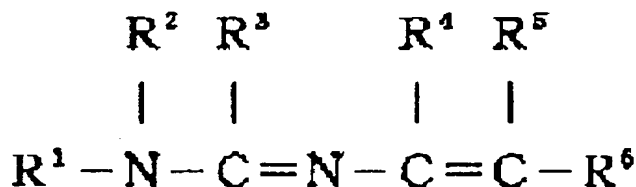
APPLICATION DATE : 14-12-98
APPLICATION NUMBER : 10354453

APPLICANT : SANYO CHEM IND LTD;

INVENTOR : OTA YOSHIHISA;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/58

TITLE : FLAME RETARDANT NONAQUEOUS
ELECTROLYTE AND SECONDARY
BATTERY USING IT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To impart fire resistance without losing the charge and discharge efficiency, energy density, output density and life by comprising an electrolyte, a nonaqueous solvent and the quaternary salt of a compound having an asymmetric chemical structure having a nitrogenous conjugate structure.

9 SOLUTION: As a flame retarder, the quaternary salt of a compound having ~~N,N,N'-substituted amidine~~ group, which is a compound of an asymmetric chemical structure having a nitrogenous conjugate structure of the formula, is used. Examples of the salt include 1-methyl-3-ethylimidazorium/borate tetrafluoride, and it is preferably contained in 30-99 wt.%. The electrolyte consists of a lithium borate tetrafluoride or the like, and the nonaqueous solvent consists of propylene carbonate or the like. Accordingly, a flame retardant nonaqueous electrolyte having a high withstand voltage and excellent in electric conductivity characteristic at low temperature can be provided. In the formula, R¹⁻² represent a 1-10C hydrocarbon group which may contain an amino group, nitro group, cyano group, carbonyl group or ether group; R³⁻⁶ represent a 1-10C hydrocarbon group which may contain H or an amino group, nitro group, cyano group, carbonyl group or ether group. CB

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

no polymer

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329495

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

Z

4/02

4/02

C

4/58

4/58

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-354453

(22)出願日 平成10年(1998)12月14日

(31)優先権主張番号 特願平10-31991

(32)優先日 平10(1998)1月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平10-80174

(32)優先日 平10(1998)3月11日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 中野 智治

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 太田 義久

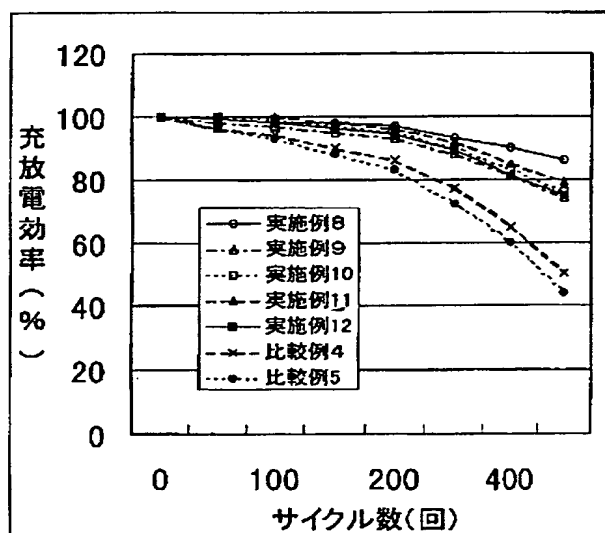
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 難燃性非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57)【要約】

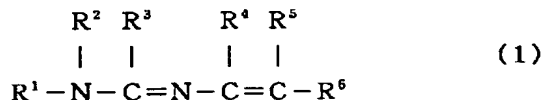
【課題】 充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の電池特性に優れた難燃性で非水の二次電池用電解液を提供する。

【解決手段】 リチウム塩と非水溶剤からなる二次電池用非水電解液において、さらに、難燃剤として含窒素共役構造を持つ非対称化合物の4級塩を含有させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質(A)、非水溶剤(B)、および含窒素共役構造を有する非対称化学構造の化合物(c)の4級塩(C)を含有することを特徴とする難燃性非水電解液。



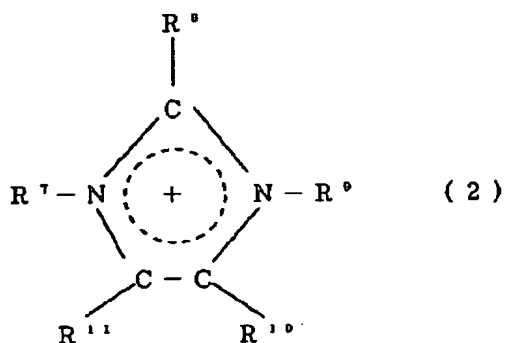
(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基もしくはエーテル基を含有してもよい炭素数1～10の炭化水素基を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ水素原子、またはアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基もしくはエーテル基を含有してもよい炭素数1～10の炭化水素基を示す。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6

【請求項2】 該化合物(c)が、下記一般式(1)で示される、N、N、N'-置換アミジン基を含有する化合物(c1)である請求項1記載の難燃性非水電解液。
一般式

の2個またはそれ以上が相互に結合して環を形成していてもよい。)

【請求項3】 該4級塩(C)が下記一般式(2)で示されるイミダゾリウムカチオンを有する化合物である請求項1または2記載の難燃性非水電解液。

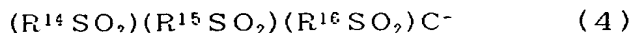
【化1】



(式中、 R^7 および R^9 は炭素数が1～4のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示す。 R^8 は水素原子、炭素数が1～4のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示す。 R^7 、 R^8 および R^9 は同じ基でもよく、異なってもよい。 R^{10} および R^{11} は水素原子、炭素数が1～4のアルキル基を示す。)

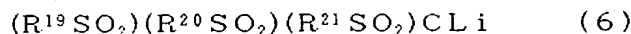
【請求項4】 該4級塩(C)の含有量が30～99重量%である請求項1～3いずれか記載の難燃性非水電解液。

【請求項5】 該4級塩(C)のアニオンが、4フッ化



(式中、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、それぞれエーテル基を1または2個含有してもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。)

【請求項6】 該電解質(A)が、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化燐酸リチウム、下記一般式(5)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩もしくは下記一般式(6)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩である



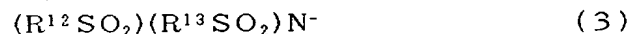
(式中、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、それぞれエーテル基を1または2個含有してもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。)

【請求項7】 該非水溶剤(B)が、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルおよび/またはリン酸

硼酸アニオン、6フッ化燐酸アニオン、下記一般式

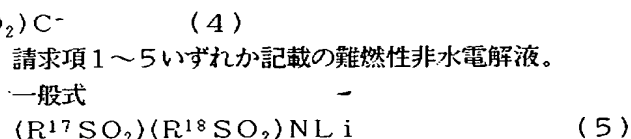
(3)で示されるスルホニルイミドアニオンもしくは下記一般式(4)で示されるスルホニルメチドアニオンである請求項1～4いずれか記載の難燃性非水電解液。

一般式



(式中、 R^{12} および R^{13} は、それぞれエーテル基を1または2個含有してもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。)

一般式



(式中、 R^{17} および R^{18} は、それぞれエーテル基を1または2個含有してもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。)

一般式

エステルである請求項1～6いずれか記載の難燃性非水電解液。

【請求項8】 正極、負極および請求項1～7いずれか記載の難燃性非水電解液を有することを特徴とする難燃性非水電解液二次電池。

【請求項9】 正極、負極および請求項1～7いずれか記載の難燃性非水電解液を有する難燃性非水電解液リチウム二次電池。

【請求項10】 負極の活物質が、リチウムまたはリチウムイオンからなる請求項8または9記載の難燃性非水電解液リチウム二次電池。

【請求項11】 正極の活物質が、リチウムと1種以上の遷移金属との複合酸化物からなる請求項9または10記載の難燃性非水電解液リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池、一次電池、あるいは電気二重層コンデンサ等の電気化学素子に用いる新規な難燃性非水電解液に関し、特に二次電池に適した難燃性非水電解液に関する。さらに、この電解液を用いた、たとえば携帯機器等に必用なコードレス電源、電気自動車等の電源に用いられる、充電により再利用可能な難燃性非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水電解液を用いた電池は、高耐電圧、高エネルギー密度を有し、かつ貯蔵性に優れているため、広く民生用電子機器の電源に用いられている。しかし負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池は、その優れた特性にも関わらず、デンドライト状のリチウムの析出のために十分な充放電サイクル寿命が得られず、未だ実用化されていない。そこで金属リチウムをそのまま用いるのではなく、リチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料が注目され、活発に開発が行われている。また、それに適した電解液を構成する非水溶媒についても種々検討されている。この非水溶媒には、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の高誘電率溶媒にジエチルカーボネートやジメトキシエタン等の低粘度溶媒を混合したものが代表的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、さらに高エネルギー密度化および高出力密度化が強く要望されており、より一層の難燃化、不燃化等の安全性向上が望まれている。現在使用されている非水溶剤は、比較的低い引火点を有しており、可燃性である。

【0004】このため、難燃性のリン酸エステル類を電解液に添加することが提案されている（特開平-184

870号公報、特開平8-88023号公報）。しかし、この種の化合物を添加すると、難燃性は付与できるが、電気伝導度が低下し、電解液特性が大幅に劣る。また、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の電池特性も添加前と比べ大幅に劣ってしまう。

【0005】本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたもので、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の電池特性を損なうことなく難燃性を有する、難燃性非水電解液を提供することを目的とする。さらに、耐電圧、電気伝導度特性に優れ、負荷特性、低温特性に優れた難燃性非水電解液を提供することを目的とする。さらに、充放電サイクル特性が優れ、長寿命の難燃性非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、電解質（A）、非水溶剤（B）、および含窒素共役構造を有する非対称化学構造の化合物（c）の4級塩（C）を含有することを特徴とする難燃性非水電解液である。また本発明の二次電池は、上記記載の難燃性非水電解液を有することを特徴とする難燃性非水電解液二次電池である。

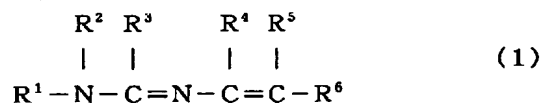
【0007】

【発明の実施の形態】以下、この発明を詳細に記載する。

【0008】本発明の含窒素共役構造を有する非対称化学構造の化合物（c）の4級塩（C）としては特に限定はしないが、例えば、鎖状アミジン類、環状アミジン類（イミダゾール類、イミダゾリン類、ピリミジン類等）、ピロール類、ピラゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、トリアゾール類、ピリジン類、ピラジン類およびトリアジン類等の4級塩があげられる。これらは、非対称構造を有した形でアルキル基で置換されていてもよい。また、本4級塩（C）の分子量は通常60～300である。

【0009】これらの中で好ましくは、難燃性および充放電特性等の電池性能の点から、下記一般式（1）で示されるN、N、N'-置換アミジン基を有する化合物（c1）の4級塩である。

一般式



式中、R¹およびR²は、それぞれアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基もしくはエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基を示す。たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；アルケニル基；

フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアリールアルキル基等の炭化水素基；これらの末端または側鎖がアミノ基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換された炭化水素基；および、これらの鎖中がカルボニル基もしくはエーテル基で分断された炭化水素基である。R³、

R⁴、R⁵およびR⁶は、それぞれ水素原子またはアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基もしくはエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基を示す。たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；アルケニル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアリールアルキル基、等の炭化水素基；これらの末端または側鎖がアミノ基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換された炭化水素基；および、これらの鎖中がカルボニル基もしくはエーテル基で分断された炭化水素基である。但し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶の2個またはそれ以上が相互に結合して環を形成していてもよい。たとえば、R¹とR⁶が結合したイミダゾール環、ピリミジン環；R¹とR⁶およびR²とR³が結合したジアザビシクロ環等である。

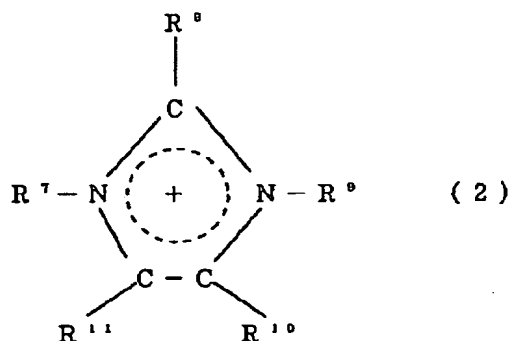
【0010】化合物(c1)は鎖状の場合と環状の場合があるが、鎖状のものとしては、N、N-ジアルキル-

N'-アルケニルアミジンがあり、具体的には、N、N-ジメチル-N'-(1,2-ジメチルプロペニル)フォルムアミジン、N、N-ジメチル-N'-(1,2-ジメチルプロペニル)アセトアミジン、N、N-ジメチル-N'-(1,2-ジメチルブテニル)アセトアミジン、N、N-ジエチル-N'-(1,2-ジメチルプロペニル)アセトアミジン等があげられる。化合物(c1)のうち環状のものとしては、たとえば、アルキル置換で非対称構造のイミダゾール環、ベンズイミダゾール環およびピリミジン環等を有する化合物があげられる。

【0011】これらの化合物(c1)の4級塩のうちでさらに好ましいものは、下記一般式(2)で示される非対称構造を持つイミダゾリウムカチオンを含む化合物である。

【0012】

【化2】



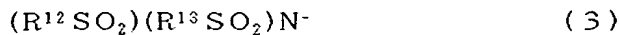
【0013】式中、R⁷およびR⁹は炭素数が1～4のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、フェニル基またはベンジル基を示す。R⁸は水素原子、炭素数が1～4のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、フェニル基またはベンジル基を示す。R⁷、R⁸およびR⁹は、全体として非対称構造になっていれば、同じ基でもよく、異なってもよい。R¹⁰およびR¹¹は水素原子、炭素数が1～4のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）を示す。非対称構造をとることにより、難燃性を付与しかつ低温でも安定した電気伝導度を得られ、充放電特性等の電池性能にも優れた難燃性非水電解液を得ることができる。

【0014】非対称構造を持つイミダゾリウムカチオンを含む化合物の具体例としては、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム化合物、1-メチル-3-n-プロピルイミダゾリウム化合物、1-メチル-3-isoproピルイミダゾリウム化合物、1-メチル-3-n-ブチルイミダゾリウム化合物、1-メチル-3-isobutiルイミダゾリウム化合物、1-メチル-3-tert-butiルイミダゾリウム化合物、1-エチル-3-n-プロピルイミダゾリウム化合物、1-エチル-3-i-

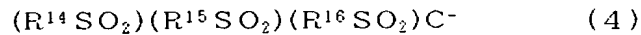
so-プロピルイミダゾリウム化合物、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム化合物、1,4-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム化合物、1,2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム化合物、1,2-ジメチル-3-isoproピルイミダゾリウム化合物、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリウム化合物、1-メチル-3-フェニルイミダゾリウム化合物および1-メチル-3-ベンジルイミダゾリウム化合物等があげられる。これらの化合物は、1種類で用いることもまた、2種類以上の混合物として使用することも可能である。

【0015】4級塩(C)のアニオンとしては、通常の非水電解液に使用されるものであれば特に限定はなく、たとえばハロゲンアニオン（フルオロアニオン、クロロアニオン、ブromoアニオン、ヨードアニオン）、4フッ化硼酸アニオン、6フッ化燐酸アニオン、6フッ化ヒ酸アニオン、過塩素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、下記一般式(3)で示されるスルホニルイミドアニオン、下記一般式(4)で示されるスルホニルメチドアニオン、有機カルボン酸アニオン（酢酸、フタル酸、マレイン酸、安息香酸等のアニオン）等を使用することができる。

一般式



式中、 R^{12} および R^{13} は、それぞれエーテル基を1また

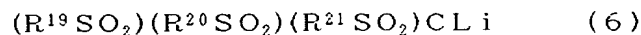


式中、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、それぞれエーテル基を1または2個含有していてもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。これらのうち、4フッ化硼酸アニオン、6フッ化燐酸アニオン、上記一般式(3)のスルホニルイミドアニオンおよび上記一般式(4)のスルホニルメチドアニオンが好ましく、これらを用いた場合、特に高い難燃性および充放電特性等の電池性能を示す。

【0016】上記一般式(3)で示されるスルホニルイミドアニオンの具体例としては、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_3F_7SO_2)N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $(CF_3OCF_2SO_2)_2N^-$ 等があげられる。

【0017】上記一般式(4)で示されるスルホン酸メチドアニオンの具体例としては $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3C^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_3F_7SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)_2C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)_2C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)_2C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_3F_7SO_2)_2C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_4F_9SO_2)_2C^-$ 、 $(CF_3OCF_2SO_2)_3C^-$ 等があげられる。

【0018】上記の4級塩(C)の含有量は、難燃性を示す範囲であれば特に問題はなく、通常は10重量%以上であるが充放電特性等の電池性能を考慮すると30～99重量%が好ましい。30重量%未満では十分な難燃性を付与できない。また、99重量%を超えると電解質の濃度が少ないために二次電池等の電気化学素子として作用しなくなる。



式中、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、それぞれエーテル基を1または2個含有していてもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。

【0021】上記一般式(5)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩の具体例としては、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2NLi$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2NLi$ 、 $(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)NLi$ 、 $(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)NLi$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_3F_7SO_2)NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)(C_4F_9SO_2)NLi$ 、 $(CF_3OCF_2SO_2)_2NLi$ 等があげられる。

【0022】上記一般式(6)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩の具体例としては $(CF_3SO_2)_3CLi$

は2個含有していてもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。

一般式

【0019】上記の4級塩(C)および電解質(A)の含有量は、4級塩(C)/電解質(A)が重量比で60/40～99/1の範囲であることが好ましい。60/40未満のときには電解質(A)が完全に溶解できなくなる。また99/1を超えると電解質の濃度が少ないため二次電池等の電気化学素子として作用しなくなる。

【0020】本発明の電解質(A)としては、通常の非水電解液に使用されるものであれば従来用いられているものと同様でよく、たとえば、アルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩等があげられる。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩があげられ、たとえば①4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、下記一般式(5)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩、下記一般式(6)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、4フェニル硼酸リチウム等のリチウム塩；②過塩素酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、4フッ化硼酸ナトリウム、6フッ化燐酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、臭化ナトリウム等のナトリウム塩；③ヨウ化カリウム、4フッ化硼酸カリウム、6フッ化燐酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム等のカリウム塩があげられる。

一般式



式中、 R^{17} および R^{18} は、それぞれエーテル基を1または2個含有していてもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。

一般式

i 、 $(C_2F_5SO_2)_3CLi$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3CLi$ 、 $(C_4F_9SO_2)_3CLi$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)CLi$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_3F_7SO_2)CLi$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)CLi$ 、 $(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)_2CLi$ 、 $(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)_2CLi$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)_2CLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2(C_3F_7SO_2)CLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2(C_4F_9SO_2)CLi$ 、 $(CF_3OCF_2SO_2)_3CLi$ 等があげられる。

【0023】また、第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラプロピルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、メチルトリエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム/6

フッ化磷酸塩、テトラエチルアンモニウム／過塩素酸塩等、もしくはピリジン環、ピロリジン環、モルフォリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピリミジン環、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5 (DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7 (DBU)等の環状または双環状構造を有する第4級アンモニウム塩等があげられる。

【0024】これらの中で、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、上記一般式(5)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩および上記一般式(6)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩が特に高いイオン伝導度を示し、かつ熱安定性にも優れた電解質であるため好ましい。また、この電解質(A)のアニオン成分と、上記の4級塩(C)のアニオン成分とは、必ずしも同一でなくてもよいが、同一であることが好ましい。

【0025】本発明の非水溶剤(B)の種類は特に限定はなく、通常の非水電解液に用いられているものと同様のものが使用でき、たとえば、環状または鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状または鎖状エーテル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物などの化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。

【0026】環状炭酸エステルとしては、たとえばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートがあげられ、鎖状炭酸エステルとしては、たとえばジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートがあげられる。

鎖状カルボン酸エステルとしては、たとえば酢酸メチルおよびプロピオン酸メチルがあげられ、また、環状もしくは鎖状エーテルとしては、たとえばテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタンがあげられる。リン酸エステルとしては、たとえばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリクロロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリパーフルオロエチル)、2-エトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン等があげられる。ラクトン化合物としては、たとえばγ-ブチロラクトンがあげられ、ニトリル化合物としては、たとえばアセトニトリルがあげられ、アミド化合物としては、たとえばジメチルホルムアミドがあげられる。これらのうち、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステルおよびこれらの混合物を用いた場合、高い充放電特性および出力特性等の電池性能を示すため好ましい。

【0027】電解液中の非水溶剤(B)の含有量は、電解液の使用目的や上記4級塩(C)および電解質(A)の種類等に応じて適宜選択できるが、通常は0.1~30重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では電解質(A)の溶解性が低くなる。また30重量%を超えると電解液の難燃性が低下する。

【0028】本発明の難燃性非水電解液は必要に応じて活性剤等の添加剤を添加することもできる。

【0029】本発明の難燃性非水電解液は、二次電池、一次電池、電気二重層コンデンサ等の電気化学素子に用いることができる。

【0030】本発明の難燃性非水電解液二次電池は、正極、負極と共に、上記組成の電解液を使用するものである。正極は、その活物質として、① LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (式中、x、yは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である)、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムと1種または2種以上の遷移金属との複合酸化物；② MnO_2 、 V_2O_5 等の遷移金属酸化物；③ MoS_2 、 TiS_2 等の遷移金属硫化物；④ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリカルバゾール等の導電性高分子；⑤ジスルフィド化合物のように可逆的に電解重合、解重合する化合物を使用することができる。これらの中で、リチウムと遷移金属との複合酸化物が、電池容量を向上させ、エネルギー密度に優れている点で好ましい。

【0031】このような正極活物質を使用して正極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着剤を添加、併用することができる。

【0032】負極は、その活物質として、軽金属または軽金属イオンを使用する。このような軽金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アルミニウム等があげられ、同様に軽金属イオンとしてリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンセシウムイオン、アルミニウムイオン等があげられる。この中で特に電池出力やエネルギー密度の点からリチウムおよびリチウムイオンが好ましい。

【0033】負極は、前述の活物質そのものあるいは活物質を吸蔵、放出できる材料から構成される。このような負極の構成材料としては、①軽金属そのもの；②軽金属イオンを有する化合物そのもの；③これらの軽金属を含有する合金そのものを用いてもよいし、あるいは④このような軽金属またはそのイオンを吸蔵、放出できる材料を用いてもよい。

【0034】このような負極の構成材料のうち、④のたとえばリチウムまたはそのイオンを吸蔵、放出できる材料としては、たとえば、(1)グラファイト類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、コークス類(ピッ

チークス、ニードルコークス、石油コークス等)、炭素繊維、ガラス状炭素類、熱分解炭素類、活性炭等の炭素質材料；(2)リチウムイオンを吸蔵することにより導電性を示すポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。また、③の軽金属合金としては、たとえばリチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0035】負極の構成材料としては、これら①～④の中で、充放電特性および自己放電特性を向上させる点から、④の(1)の炭素質材料を使用するのが好ましい。

【0036】このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0037】本発明の難燃性非水電解液二次電池は、電解液として以上説明した難燃性非水電解液を含み、また、たとえば、特開昭63-121260号公報、特開昭62-90863号公報、特開平8-306364号公報、特開昭63-32870号公報、特開平6-60906号公報および「電池技術」[第6巻、129頁(1994発行)]等記載の正、負極の組み合わせを用いることにより、充放電効率、エネルギー密度、出力密度等の電池特性を損なうことなく難燃性を有し、しかも長寿命である実用性に優れた難燃性非水電解液二次電池とすることができる。なお、本発明の難燃性非水電解液二次電池の形状、形態等は特に限定されるものでなく、円筒形、角形、コイン型、カード型、さらには大型など本発明の範囲内で任意に選択することができる。

【0038】

【実施例】次に、実施例をあげて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

＜電解液の調製＞4級塩(C)として、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム/4フッ化硼酸塩(MEIB)、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム/6フッ化磷塩(MEIP)、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム/ビストリフルオロメタンスルホンイミド塩(MEITFSI)、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム/過塩素酸塩(MEIC)および1-メチル-3-エチルイミダゾリウム=トリフルオロメタンスルホン酸塩(MEIMS)を用い、リチウム塩(A)として、4フッ化硼酸リチウム(LiBF₄)、6フッ過磷酸リチウム(LiPF₆)、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド(TFSILi)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)を用い、非水溶剤(B)としてプロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)およびリン酸トリメチル(TMP)を、表1に記載した割合で配合して本発明の実施例1～7の非水電解液を調製した。また比較例としてLiPF₆とPCのみからなる電解液(比較例1)、対称化学構造である1,3-ジメチルイミダゾリウム/4フッ化硼酸塩(DMIB)、LiBF₄およびPCからなる電解液(比較例2)、およびLiBF₄とMEIBのみからなる電解液(比較例3)を調製した。

【0039】

【表1】

	4級塩(C)	リチウム塩(A)	溶剤(B)	(C)含量 (wt%)	(A)含量 (wt%)	(B)含量 (wt%)	備 考
実施例1	MEIB	LiBF ₄	PC	84	6	10	(A)の含有量はすべて0.65mol/kgで一定である。
実施例2	MEIP	LiPF ₆	PC	80	10	10	
実施例3	MEITFSI	TFSILi	PC	71	19	10	
実施例4	MEIC	LiClO ₄	PC	83	7	10	
実施例5	MEIMS	LiCF ₃ SO ₃	PC	80	10	10	
実施例6	MEITFSI	TFSILi	DEC	71	19	10	
実施例7	MEITFSI	TFSILi	TMP	71	19	10	
比較例1	—	LiPF ₆	PC	0	10	90	
比較例2	DMIB	LiBF ₄	PC	84	6	10	
比較例3	MEIB	LiBF ₄	—	94	6	0	

【0040】＜難燃性の評価＞電解液の入ったビーカーに、幅1.5cm、長さ30cm、厚さ0.04mmに作製したセパレータ用マニラ紙を5分間浸す。マニラ紙から滴る液を拭いた後、5cm間隔においた支持針の上にマニラ紙を刺して水平に固定する。無風状態の中でマニラ紙の一端をライターで着火し自然消火するのを待つ。その燃焼長(cm)および燃焼速度(cm/se

c)を各々3回測定し平均値を求めた。結果を表2に示す。

【0041】＜電解液の耐電圧および電気伝導度の評価＞実施例1～7、および比較例1～3の電解液の耐電圧および電気伝導度を測定した。耐電圧の測定は、作用極にグラッシーカーボン、参照極にリチウム金属および対極に白金を用いた3極式耐電圧測定セルに上記電解液を

入れ、ポテンシオスタットで10mV/secで掃引し、リチウム金属の電位を基準にして酸化分解電流が0.1mA以上流れない上限電圧を耐電圧とした。また、電気伝導度は交流インピーダンスメータを用い、1

0kHzで25℃と-20℃で測定した。結果を表2に示した。

【0042】

【表2】

	燃焼長(cm)	燃焼速度 (cm/sec)	耐電圧(V)	電気伝導度(mS/cm)	
				25℃	-20℃
実施例1	0.1(◎)	0.1	7.4	10.1	2.5
実施例2	1.0(◎)	0.3	7.0	9.8	2.2
実施例3	0.5(◎)	0.2	7.4	9.8	2.3
実施例4	7.5(○)	0.7	6.8	9.6	2.3
実施例5	5.5(○)	0.5	6.9	9.2	1.9
実施例6	0.5(◎)	0.2	7.4	10.0	2.5
実施例7	0.1(◎)	0.1	7.3	9.7	2.1
比較例1	30.0(×)	1.5	6.4	6.0	0.9
比較例2	7.0(○)	0.7	7.0	10.2	0.1
比較例3	0.1(◎)	0.1	7.4	9.0	0.01

【0043】表2からも明らかなように、本発明の実施例1～7の電解液はいずれも優れた難燃性および高い耐電圧と高い電気伝導性を示した。これらの中でも、電解質アニオンとして4フッ化硼酸アニオン、6フッ化磷酸アニオンおよびビストリフルオロメタンスルホニルイミドアニオンを用いた系(実施例1～3)が特に難燃性に優れていることがわかる。また、非対称構造を持つイミダゾリウム化合物を用いた実施例1～7の電解液は、対称構造を持つイミダゾリウム化合物を用いた比較例2および比較例3の電解液と比べ、低温での電気伝導度特性に優れていることがわかる。また、非水溶剤を含んだ実施例1～7の電解液は、非水溶剤を含まない比較例3と比べ、特に低温での電気伝導性に優れていることがわかる。

【0044】＜二次電池の作成＞図1に示すようなコイン型非水電解液リチウム二次電池を作成した。図1において、1はグラファイト、2は正極活物質成型体、3は多孔質セパレータ、4は負極缶、5は正極缶、6はガスケットである。図1に示す非水電解液リチウム二次電池を以下の手順で作成した。LiCoO₂に導電剤としてアセチレンブラックおよび結着剤としてポリフッ化ビニリデン粉末を混合して加圧成型して作製した正極活物質成型体2をステンレス製正極缶5の底面に置いたニッケル製ネット上に圧着した。次に前記成型体上にポリプロピレン製多孔質セパレーター3を載置した後、実施例1の組成の難燃性非水電解液を注入し、ガスケット6を挿入した。その後グラファイト1を密着させたステンレス製負極缶4をポリプロピレン製多孔質セパレーター3上に載置し、正極缶5の開口端部分を内方へ折曲し封口部分をガラスハーメチックシールして図1に示す実施例

8の難燃性非水電解液リチウム二次電池を作成した。

【0045】実施例2、実施例3、実施例6および実施例7の組成の難燃性非水電解液を用いる以外は実施例8と同様に操作して、図1と同じ構成の実施例9～実施例12の難燃性非水リチウム二次電池を作成した。

【0046】比較例として上記難燃性非水電解液の代わりに、比較例1および比較例3で用いた電解液を用いる以外は実施例8と同様に操作して、図1と同じ構成の比較例4および比較例5の非水電解液リチウム二次電池を作成した。

【0047】＜電池特性評価＞以上のようにして作成した非水電解液リチウム二次電池に対し、以下のように充放電特性を比較した。上限電圧を4.2Vに設定して1mAで10時間定電流、定電圧充電し、続いて1mAの低電流で終止電圧3.0Vまで放電し、これを充放電の1サイクルとしてこのような充放電を所定サイクル数繰り返した。図2は、そのときの充放電効率をサイクル数に対してプロットしたものである。図2に示す通り、実施例8～実施例12は比較例4および比較例5に対し良好な充放電を示し、優れた充放電特性を示すことがわかる。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、電解質と非水溶剤からなる二次電池用非水電解液において、さらに、難燃剤として窒素原子を1つ以上含み共役構造を持つ非対称化合物の4級塩を含有することで、優れた難燃性を有し、高い耐電圧と低温での電気伝導度特性にも優れた難燃性非水電解液を提供することができる。また、本発明によれば、このような難燃性非水電解液を用いることにより、充放電特性に優れた難燃性非水電解液

二次電池を提供することができ、その工業価値の大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で作成したリチウム二次電池の半断面図である。

【図2】各種非水電解液をもちいて作成したリチウム二次電池の充放電特性の比較を示す図である。

【符号の説明】

- 1 グラファイト
- 2 正極活物質成型体
- 3 多孔質セパレータ
- 4 負極缶
- 5 正極缶
- 6 ガスケット

4 負極缶

5 正極缶

6 ガスケット

○実施例8のサイクル数と充放電効率測定値

△実施例9のサイクル数と充放電効率測定値

□実施例10のサイクル数と充放電効率測定値

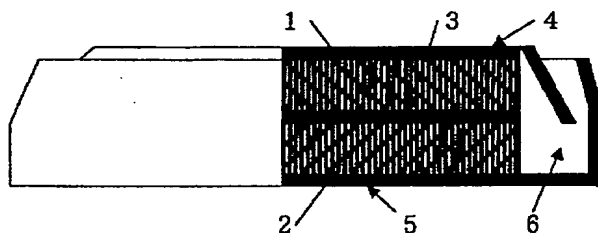
▲実施例11のサイクル数と充放電効率測定値

■実施例12のサイクル数と充放電効率測定値

×比較例4のサイクル数と充放電効率測定値

●比較例5のサイクル数と充放電効率測定値

【図1】



【図2】

